

重庆羊子洞 MIS5a/MIS4 转换时期石笋微量元素记录及其气候意义^①

李辰丝¹ 杨勋林^{1,2} 黄帆¹ 李国军¹ 吕春艳¹ 杨琰^{1,2}

(1.西南大学地理科学学院 重庆 400715;2.三峡库区生态环境教育部重点实验室 重庆 400715)

摘要 利用重庆丰都羊子洞石笋 Y02 ICP-MS 测年数据、微量元素数据和石笋氧同位素数据重建了三峡库区 76~69 ka B.P.时段的古气候环境信息。将石笋 Y02 测试数据与太阳辐射曲线、格陵兰 NGRIP 冰芯和南海海表温度进行对比分析,结果显示石笋 Mg/Ca 主要响应降水变化,而 Sr/Ca、Ba/Ca 和 U/Ca 更多地响应地表土壤状况和当地大气粉尘活动,间接响应降水变化;石笋 Y02 $\delta^{18}\text{O}$ 记录出现偏重的趋势比微量元素比值增大时间晚 1 ka 多,表明石笋微量元素比值可能还受到温度影响。

关键词 石笋 微量元素 羊子洞 三峡库区

第一作者简介 李辰丝 女 1989 年出生 硕士 石笋记录与全球变化 E-mail:lichensi_123@163.com

通讯作者 杨勋林 男 副教授 E-mail:xlyang9999@163.com

中图分类号 P532 **文献标识码** A

近年来随着极端气候事件、各种地质灾害的频繁发生,人们对气候环境的演变越来越重视。为了准确预测未来气候变化趋势,有必要对过去气候变化历史有所了解。76~69 ka B.P.时段是末次间冰期向末次冰期的过渡时期^[1-2],即 MIS5a 向 MIS4 转换时期,因而备受关注^[3-4]。石笋具有定年精确、分辨率高、对气候信息保存完整等特点^[5-7],在研究亚洲季风变化方面取得了很大进展^[8]。近十几年来人们对石笋氧同位素($\delta^{18}\text{O}$)的研究较为集中,但对石笋中微量元素的研究还相对较少^[9-11]。尽管洞穴次生化学沉积物中微量元素的形成受到许多因素的制约,但它们仍然可以响应外界气候环境条件的变化,如温度、降雨量、植被条件以及地下水含盐度等^[12-14]。马志邦等^[15]利用 Mg/Sr 比值重建了北京东部地区的过去 3 000 a 来的温度记录;周厚云等^[16]根据对川东北诺水河地区梭子洞石笋 SZ2 的研究指出:SZ2 的 Mg/Ca 变化可能主要受到温度变化的控制,而 Sr/Ca 和 Ba/Ca 的变化可能主要受到地表土壤和大气粉尘活动与洞穴内先期碳酸盐沉积等因素影响;李清等^[17]对重庆梁天湾洞石笋研究发现 Mg/Ca 比值与碳同位素成较好的正相关关系,间接响应了降水变化。综上所述,目前人们对石笋微量元素的比值指示的气候意义还存在着争议,因此本文利用重庆丰都羊子洞石笋 Y02 精

确的年代数据、微量元素(Mg/Ca、Sr/Ca、Ba/Ca 和 U/Ca)比值序列和石笋氧同位素数据,建立长江三峡库区 76~69 ka B.P.的古气候记录,讨论气候转型时期石笋元素比值变化规律以及其反映的古气候环境信息。

1 研究区概况

本文研究的石笋样品 Y02 采自羊子洞(29°47'00" N,107°47'00" E)。羊子洞位于重庆丰都龙河峡谷中的雪玉洞群,属于岩溶河谷地区,灰岩峡谷切割深度 500~700 m。羊子洞为雪玉洞群中的高层洞穴,高出龙河河床约 100 m,为低矮扁平通道与大型厅堂结合的洞穴,长约 500 m,洞内有地下河发育,河道中多泥沙冲积物。羊子洞位于重庆市丰都县(图 1),本区域气候属于亚热带湿润气候,受季风影响,多年平均降雨量为 1 400 mm,年均气温在 14℃。洞穴发育于三叠系下统嘉陵江组薄至中厚层状石灰岩中,洞外山体坡度大于 45°,植被群落以亚热带常绿阔叶林和灌丛为主。

本研究所用的石笋 Y02 采自羊子洞,长度为 780 mm,本文研究其中的 190~330 mm,外形为圆柱形。石笋表面白色透明,石笋沿中心轴切开,内部由纯净方解石组成,方解石结晶致密,如图 2 所示。

^①国家自然科学基金项目(批准号:41072141,41272192)与中央高校基本科研业务费重大项目(编号:XDJK2012A003)联合资助
收稿日期:2014-04-15;收修改稿日期:2014-05-22

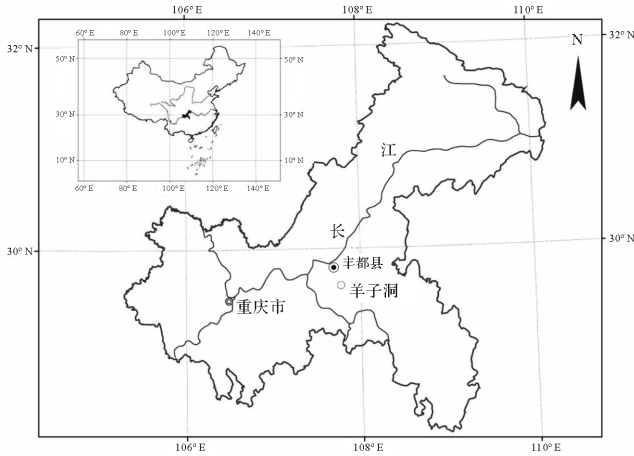


图1 重庆丰都羊子洞位置图

Fig.1 The location of Yangzi Cave, Fengdu, Chongqing



图2 丰都羊子洞石笋 Y02 剖面图

Fig.2 The profile map of stalagmite Y02 from Yangzi Cave, Fengdu

2 样品定年及微量元素分析

2.1 石笋的定年方法

利用石笋进行古气候研究最重要的就是石笋年代的确定,目前石笋重建古气候主要用到的是铀系定年,其原理是利用 ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th 的衰变体系测定年代^[18],Y02的年龄数据见表1,年龄随深度的变化如图3所示,年龄模式采用在测年点之间线性插值建立。本文对Y02石笋76~69 ka B.P.时段进行研究,测年结果显示研究时段内石笋的平均沉积速率为2 cm/ka。本文共测试了241个氧稳定同位素样品,样品的平均时间分辨率为29.0 a;共测试微量元素样品135个,样品的平均时间分辨率为51.9 a。

石笋Y02的铀含量较高,质地致密,无重结晶和溶蚀现象,外缘也没有风化壳,适合利用铀系精确定年。在石笋抛光面上沿着生长轴方向用5 mm钻头取得年代样品,单个样品重量约100~200 mg。Y02石笋的年龄样品中,Y02-3和Y02-4样品在台湾大学High-precision mass spectrometry and environment change (HISPEC)实验室测试,其余年代样品均在美国明尼苏达大学地质与地球物理系同位素实验室测试。石笋年龄样品测试仪器为MC-ICP-MS Neptune,按Shen^[18]等方法,年龄误差 $\leq 1\%$ (2σ)。

2.2 石笋的氧稳定同位素分析

利用石笋同位素重建古气候主要利用石笋中的稳定氧同位素。为获得石笋Y02氧稳定同位素分析样品,首先将石笋沿其生长轴方向切开,然后使用0.5 mm的牙钻沿石笋生长轴方向钻取样品粉末,在钻取样品粉末时要注意平行于生长纹层钻取,钻取密度为每厘米钻取20个样品。为避免钻取样品时交叉污染,当钻取完一个样品时,需依次用30%硝酸、纯

表1 羊子洞石笋 ICP-MS 测年结果

Table 1 Uranium and thorium isotopic compositions and ^{230}Th ages for Yangzi Cave speleothems by ICP-MS

样品号 ID	深度/cm	^{238}U /ppb	^{232}Th /ppt	$\delta^{234}\text{U}$ 测量值	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 活度比	Age/a B.P.	Age/a B.P.	$\delta^{234}\text{U}$ 初始值
						未校正	校正	
Y02-1	20	153.4±0.3	3±9	4 146±9.5	2.607±0.007	69 568±300	69 568±300	5 046±12
Y02-2	22.5	219.4±0.4	19±7	4 128±8.9	2.625±0.007	70 482±277	70 482±277	5 038±12
Y02-3	24	196.7±0.2	81±5	4 119±9	2.653±0.006	71 604±259	71 602±259	5 043±12
Y02-4	25.2	180.8±0.3	106±7	4 119±11	2.666±0.007	72 052±325	72 050±325	5 050±14
Y02-5	27.5	122.8±0.2	0±9	4 112±8.5	2.692±0.007	73 130±281	73 130±281	5 056±11
Y02-6	30.9	214±0.9	0±3	4 090±16	2.718±0.018	74 378±707	74 378±707	5 045±22
Y02-7	34	97.8±0.1	10±7	4 072±7.3	2.757±0.005	76 229±243	76 228±243	5 051±10

注:衰变常数取值为 $\lambda^{230}\text{Th}=9.1577\times 10^{-6}\text{a}^{-1}$; $\lambda^{234}\text{U}=2.8263\times 10^{-6}\text{a}^{-1}$; $\lambda^{238}\text{U}=1.55125\times 10^{-10}\text{a}^{-1}$; $\delta^{234}\text{U} = ([^{234}\text{U}/^{238}\text{U}]_{\text{活度比}} - 1) \times 1000$; $\delta^{234}\text{U}$ 初始值是根据 ^{230}Th 年龄获得,即 $\delta^{234}\text{U}$ 初始值 $=\delta^{234}\text{U}$ 测量值 $\times e^{\lambda^{234}\text{U}\times T}$; ^{230}Th 初始值;年龄校正采用地壳 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 平均比值: $4.4\times 10^{-6}\pm 2.2\times 10^{-6}$ ^[19]。

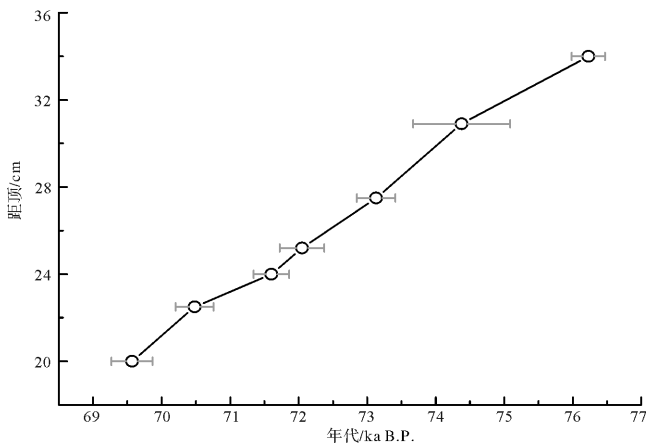


图3 石笋 Y02 年龄距顶距离曲线

图中黑色圈为测年点,灰色竖线为 2σ 误差棒

Fig.3 The age-depth curve graph of stalagmite Y02

水、酒精清洗钻头,每个样品钻取完成后需用称量纸包好,并做好记录。Y02 石笋稳定氧同位素在西南大学地球化学与同位素实验室分析完成,分析仪器为 Delta-V-Plus 型质谱联动碳酸盐自动进样装置(Kiel IV)测试。在进行稳定同位素测试时,每9个样品加测一个实验室标准样品,实验室标准控制样的多次分析的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏差 $<0.1\text{‰}$ 测,结果相对于 V-PDB 标准。

2.3 石笋的微量元素分析

本文中微量元素的采集和分析均在西南大学地球化学与同位素实验室完成,石笋微量元素的测试使用德国 Thermo Fisher 公司生产的 Element XR 型 ICP-MS 和美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Optima-2100DV 全谱直读型 ICP-OES。本文用电感耦合等离子体发射质谱仪(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),分析测试了石笋中的 U、Sr、Ba、Mg 和 Ca 五种微量元素,其中 U、Sr 和 Ba 使用 ICP-MS 测试,而 Mg 和 Ca 由于浓度较大使用 ICP-OES 测试。

石笋微量元素分析样品的制备过程如下:a.将 Y02 石笋沿生长轴剖开,将石笋表面用去离子水和无水乙醇反复擦拭;b.用刻刀在石笋中心轴位置上刻上长度标尺;c.钻取方法与石笋氧碳同位素采样方法相同,每个样品采样的重量约 1 mg,总共取 135 个样品;d.石笋微量元素样品粉末倒入聚四氟乙烯(Teflon)材质的离心管(15 mL)前,需用王水浸泡离心管,浸泡时间为 24 小时,然后用超纯水($>18\ \Omega$)清洗三次,放入通风橱自然风干;e.用电子天平称取石笋微量元素样品 $300\ \mu\text{g}$ 左右放入 d 中风干的离心管中;

f.在超净实验室环境下用 5 mL 的移液枪吸取 15 mL 的 3% HNO_3 溶液溶解石笋粉末,制成石笋微量元素待测样品,保存在超净实验室中以备测试。

3 结果与讨论

3.1 Mg/Ca、Sr/Ca、Ba/Ca 和 U/Ca 比值变化及相关性分析

通过对 76~69 ka B.P.时段内 Mg/Ca、Ba/Ca、Sr/Ca 和 U/Ca 比值的相关性分析(表 2)发现,Mg/Ca 分别和 Sr/Ca、Ba/Ca、U/Ca 的相关性较弱,相关系数分别为 0.31、0.16、0.23,而 Ba/Ca 和 U/Ca 的相关系数为 0.64 ($n=135$,达到 99%置信度),Sr/Ca 和 Ba/Ca 的相关系数为 0.58 ($n=135$,达到 99%置信度),Sr/Ca 和 U/Ca 的相关系数为 0.50 ($n=135$,达到 99%置信度),Sr/Ca、Ba/Ca 和 U/Ca 之间的相关性很好。石笋微量元素的比值进行相关性计算结果显示不同微量元素的控制因素可能不同^[10],Mg 的制约因子对 Ba、Sr 和 U 的影响较弱,而 Ba、Sr 和 U 三者的沉积过程可能受到相同因素的控制^[18,20]。

表 2 石笋 Y02 微量元素比值相关性分析

Table 2 The correlation coefficients among trace elements of Stalagmite Y02

	Mg/Ca	Sr/Ca	Ba/Ca	U/Ca
Mg/Ca	1	0.31	0.16	0.23
Sr/Ca	—	1	0.58	0.50
Ba/Ca	—	—	1	0.64
U/Ca	—	—	—	1

3.2 石笋微量元素的影响因素

碳酸盐沉积物的微量元素受到多种因素影响,在平衡条件下沉积的碳酸盐,其微量元素受形成碳酸盐溶液中元素浓度和分配系数的影响^[16]。石笋中微量元素主要来源于洞穴上覆土壤岩溶水对下覆基岩的溶解和淋滤,其浓度的变化受到温度、降水、运移路径和滞留时间的影响^[17]。已有研究显示,Mg/Ca 比值受到温度和降水的综合影响,一方面在水和方解石之间 Mg 的分配系数 (D_{Mg}) 受温度影响^[21],即温度越高,Mg/Ca 比值越高;另一方面,Mg/Ca 比值还受到降水的影响,当降水量减少时,岩溶水在基岩裂隙中的滞留时间增长导致 CaCO_3 先期沉积,Mg/Ca 比值增大^[22]。Kinsman 和 Holland^[23] 通过实验得出 Sr 的分配系数随温度的上升而线性下降。诺水河溶洞石笋 Sr 的研究显示:石笋中 Sr 的含量可能与当地大气粉

尘活动有关^[24],间接的指示干旱气候环境。石笋中 Sr/Ca 和 Ba/Ca 比值变化主要受到地表土壤和大气粉尘活动与洞穴内的先期碳酸盐沉积(PCP)的影响^[16]。根据 Treble 等人的研究,石笋中 U 的变化可能受上覆土壤及植被的影响,在干寒的气候条件下,土壤活性降低,植被减少,从而造成 U 浓度下降^[25]。

重庆丰都羊子洞石笋 Y02 Mg/Ca、Sr/Ca、Ba/Ca 和 U/Ca 比值的变化趋势与石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 指示的区域气候环境变化之间有良好的对应关系:在石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 偏重阶段 Mg/Ca、Sr/Ca 与 Ba/Ca 表现为相对高值;在石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 偏轻阶段则相反,Mg/Ca、Sr/Ca 与 Ba/Ca 表现为相对低值,暗示石笋微量元素比值受到降水量的影响,碳酸盐溶液中微量元素的浓度起到主要作用;同时石笋微量元素比值序列总的变化趋势跟随当地太阳辐射^[26]的变化,而且在变化细节上清晰的记录了格陵兰冰芯数据^[27]显示的两次降温事件,表明在雨热同期的亚洲季风区,石笋微量元素比值可能也受到温度的影响。

3.3 微量元素变化及与其它记录对比分析

如图4,石笋 Y02 微量元素 Mg/Ca 和 Sr/Ca、Ba/Ca、U/Ca 之间局部存在差异,如 74.7~73 ka B.P.、70.7~69.5 ka B.P. 等时间段,但是从 76~69 ka B.P. 整体来看,Mg/Ca、Sr/Ca、Ba/Ca、U/Ca 曲线的变化趋势相似,只是在变化细节上存在着不同。石笋微量元素的古气候指示意义存在多解性^[20],将其作为一个独立的的气候指标存在一定的风险,本文结合石笋 Y02 $\delta^{18}\text{O}$ 、格陵兰冰芯 NGRIP 记录^[27]和南海海表温度(SST)序列^[28]进行对比分析。

(1) 在 76~72.5 ka B.P. 时段,石笋 Y02 微量元素 Mg/Ca、Sr/Ca、Ba/Ca 和 U/Ca 曲线比值呈升高的趋势,与太阳辐射逐渐减少的趋势一致,该时段与格陵兰冰芯 NGRIP $\delta^{18}\text{O}$ 记录和南海海表温度(SST)序列显示的降温事件对应;同时,石笋 Y02 $\delta^{18}\text{O}$ 记录显示季风在逐渐减弱,表明这个阶段季风降水减少,气温逐渐降低。重庆位于东亚季风区,寒冷时期气候干燥,降水减少,地表土壤干燥,当地大气粉尘活动增多,岩溶水在基岩裂隙中的滞留时间增长和更多的 Sr、Ba、U 相对 Ca 的优先淋滤,碳酸盐先期沉积也会导致 Sr/Ca、Ba/Ca 和 U/Ca 比值增大^[29]。寒冷干燥的气候下大气、地下水和洞穴空气的 pCO_2 都会下降,有利于 Mg 进入方解石,造成 Mg/Ca 比值升高^[30]。74.5~72.5 ka B.P. 时段 Mg/Ca 比值与 Sr/Ca、Ba/Ca 和 U/Ca 比值曲线有所不同,没有出现和其他微量元

素一样明显升高的趋势,显示它们可能在影响因素方面还是存在差异,Mg/Ca 可能主要响应降水变化,而 Sr/Ca、Ba/Ca 和 U/Ca 主要响应地表土壤状况和当地大气粉尘活动从而间接响应降水的变化^[17]。

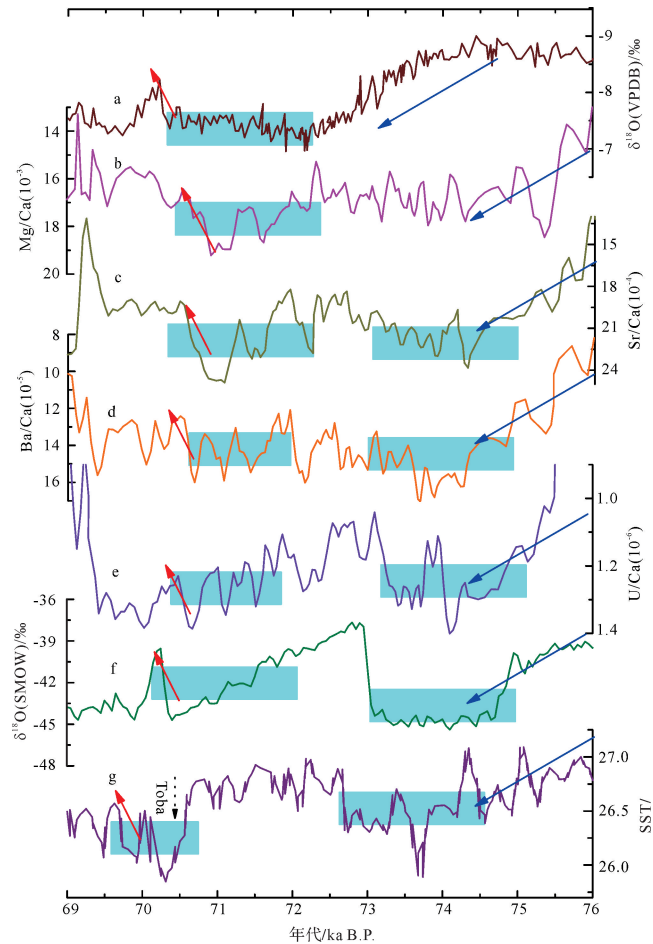


图4 石笋 Y02 的 $\delta^{18}\text{O}$ 、Mg/Ca、Sr/Ca、Ba/Ca、U/Ca 记录和当地太阳辐射曲线^[26]、NGRIP 冰芯曲线^[27]及南海海表温度(SST)曲线^[28]对比

a. 石笋 Y02 $\delta^{18}\text{O}$ 曲线; b. 当地太阳辐射曲线; c. 石笋 Y02 Mg/Ca 曲线; d. 石笋 Y02 Sr/Ca 曲线; e. 石笋 Y02 Ba/Ca 曲线; f. 石笋 Y02 U/Ca 曲线; g. 格陵兰 NGRIP 冰芯; h. 南海海表温度(SST); 淡蓝色为气候突变时段

Fig. 4 Stalagmite Y02 Mg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca, U/Ca records and Insolation^[26], NGRIP ice core^[27] and sea surface temperature (SST)^[28] comparison

(2) 在 72.5~69 ka B.P. 时段,该时段石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 值的偏重,对应着 Mg/Ca 比值升高,Sr/Ca、Ba/Ca 和 U/Ca 比值也明显出现升高趋势,显示季风减弱,降水减少,气候寒冷^[31-33]。在 72.5~70.5 时段 Sr/Ca 比值明显偏高,较其他三个微量元素曲线的变化幅度大,最大值出现在 71 ka B.P. 附近。Zhao 等通过研究南

海钻孔 MD972151 推算出海表温度 (SST) 的变化, 认为 Toba 火山喷发在 71 ka B.P.^[27], Song 等通过研究 MD972151 钻孔也发现在 71 ka B.P. 存在一个 2 cm 的火山玻璃碎屑, 并认为玻璃碎屑来源于 Toba 火山的喷发^[34] (由于深海和石笋的定年方式的不同, 在年龄方面存在一个时间差, 在误差范围内 MD972151 钻孔与石笋微量元素比值对应)。Toba 火山制造出 2 500~3 000 km³ 的火山碎屑物^[3], 火山碎屑物中很多物质漂浮进入大气, 使大气粉尘大量增加, 另外该时段对应冰芯 NGRIP $\delta^{18}\text{O}$ 值偏轻和南海海表温度 (SST) 下降的阶段, 表明温度较低, 气候寒冷干燥, 大气粉尘活动强烈, 粉尘中富含碳酸盐, 碳酸盐又富含 Sr^[16], 从而导致 Sr/Ca 比值升高明显。

(3) 石笋氧同位素与微量元素不同步。从图 4 可以看到, 石笋 Y02 微量元素 Mg/Ca、Sr/Ca、Ba/Ca 和 U/Ca 比值曲线从 76 ka B.P. 呈逐渐增大趋势, 与太阳辐射减少的趋势一致, 而石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 出现偏重的趋势是从 74.5 ka B.P. 左右开始的, 比微量元素增大时间晚 1 ka 多, 虽然测年点的数量和测年误差会对石笋微量元素和氧同位素的变化时间产生影响^[16], 但这并不会使 $\delta^{18}\text{O}$ 变化滞后于微量元素, 因为图 4 中的氧同位素和微量元素来自于同一石笋样品。周厚云^[16,35] 对川东北诺水河石笋 SZ2 的研究中也出现 $\delta^{18}\text{O}$ 滞后于微量元素的突变时间约 1 ka 的现象, 并指出石笋 SZ2 $\delta^{18}\text{O}$ 主要受夏季风和冬季温度两者综合影响, 而温度主要控制 Mg/Ca 比值的增加, 受夏季风和冬季温度两者控制的 $\delta^{18}\text{O}$ 落后于夏季辐射变化是产生相位差的主要原因, 这一解释还需进一步的验证。另外, 在石笋 SZ2 中 Mg/Ca 的总体变化趋势与 Sr/Ca 和 Ba/Ca 相反, 而羊子洞石笋 Mg/Ca 与 Sr/Ca、Ba/Ca 和 U/Ca 总体的变化趋势是一致的, 并没有出现相反的变化。李清等^[17] 对重庆梁天湾洞石笋 LT14 研究结果也显示 Mg/Ca 与 Sr/Ca 曲线的变化趋势大体一致, 与本文结果一致。水岩作用、Mg 和 Sr 相对于 Ca 的优先淋滤以及 PCP 的增加可能是导致 Mg/Ca、Sr/Ca 和 Ba/Ca 上升的主要因素。

综上所述, 在亚洲季风区石笋微量元素比值主要响应降水变化, 季风减弱时, 降水少, 气候干燥寒冷, 地表土壤干燥, 当地大气粉尘活动增多, 岩溶水在基岩裂隙中的滞留时间增长和更多的 Sr、Ba、U 相对 Ca 的优先淋滤, 碳酸盐先期沉积导致 Sr/Ca、Ba/Ca 和 U/Ca 比值增大; 石笋微量元素比值也受到温度的影响, 但其变化和温度关系比较复杂, 气温的变化还关

联到洞穴空气的 $p\text{CO}_2$ 的变化。

4 结论

本文利用重庆丰都羊子洞石笋 Y02 测年数据和微量元素数据并结合石笋氧同位素数据重建了重庆地区 76~69 ka B.P. 时段的古气候和古环境信息。将石笋 Y02 数据与当地太阳辐射曲线、格陵兰 NGRIP 冰芯和南海海表温度进行对比分析初步得出以下结论:

(1) 在 76~72.5 ka B.P. 时段, 石笋 Y02 $\delta^{18}\text{O}$ 、格陵兰冰芯 NGRIP 记录和南海海表温度 (SST) 均显示气候向寒冷干燥转变, 使微量元素比值升高, Mg/Ca 可能主要响应降水变化, 而 Sr/Ca、Ba/Ca 和 U/Ca 更多地响应地表土壤状况和当地大气粉尘活动, 间接的响应降水变化。

(2) 在 72.5~69 ka B.P. 时段, 季风减弱, 降水减少, 石笋微量元素比值均升高, 表明 Sr 可能受大气粉尘影响, 在 72.5~70.5 ka B.P. 时段因 Toba 火山喷发的火山灰产生的大量粉尘和气候寒冷干燥空气中的粉尘增多导致 Sr/Ca 比值明显升高。

(3) 石笋 Y02 出现了氧同位素与微量元素的不同步变化, 石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 出现偏重的趋势比微量元素比值增大时间晚 1 ka 多, 这与川东北诺水河石笋 SZ2 的研究结果一致, 显示影响石笋微量元素比值变化因素比较复杂, 还需进一步深入研究。

参考文献 (References)

- 熊尚发, 刘东生, 丁仲礼. 末次间冰期末次冰期转换时期斋堂黄土记录中的气候回返事件[J]. 科学通报, 1998, 43(17): 1873-1876. [Xiong Shangfa, Liu Tungsheng, Ding Zhongli. A climatic reversal at the last interglacial to last glacial transition recorded in the loess section at Zhaitang[J]. Chinese Science Bulletin, 1999, 44(6): 571-575.]
- 管清玉, 潘保田, 高红山, 等. 三门峡王官与武威沙沟黄土记录中的末次间冰期向末次冰期转换期的暖性回返事件[J]. 兰州大学学报: 自然科学版, 2005, 41(4): 1-5. [Guan Qingyu, Pan Baotian, Gao Hongshan, et al. A warm-return event during the transition of last interglacial-glacial cycle[J]. Journal of Lanzhou University Natural Sciences, 2005, 41(4): 1-5.]
- 吴帅男, 陈仕涛, 段福才. 北半球 72 ka BP 气候突变事件及其与 Toba 火山的联系[J]. 地球科学进展, 2012, 27(1): 35-41. [Wu Shuainan, Chen Shitao, Duan Fucai. The relation between the 72 ka BP Event and the Toba super-eruption[J]. Advances in Earth Science, 2012, 27(1): 35-41.]
- 吴江滢, 汪永进, 邵晓华, 等. 晚更新世东亚季风气候不稳定性的洞穴石笋同位素证据[J]. 地质学报, 2002, 76(3): 413-419. [Wu Jiangying, Wang Yongjin, Shao Xiaohua, et al. Instability of the Late

- Pleistocene east Asian monsoon climate—Evidence from the variation of the stable isotope composition of a cave stalagmite[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2002, 76(3): 413-419.]
- 5 杨勋林,张平中,陈发虎,等. 近 50 年来青藏高原东部高海拔洞穴现代石笋氧同位素组成及其含义[J]. *科学通报*, 2007, 52(6): 698-706. [Yang Xunlin, Zhang Pingzhong, Chen Fahu, et al. Modern stalagmite oxygen isotopic composition and its implications of climatic change from a high-elevation cave in the eastern Qinghai-Tibet Plateau over the past 50 years[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(6): 698-706.]
 - 6 杨勋林,张平中,袁道先,等. 黄龙洞年轻石笋的²¹⁰Pb 测年研究[J]. *地质论评*, 2010, 56(4): 543-548. [Yang Xunlin, Zhang Pingzhong, Yuan Daoxian, et al. ²¹⁰Pb dating of young stalagmite from Huanglong Cave[J]. *Geological Review*, 2010, 56(4): 543-548.]
 - 7 张月明,杨勋林,黄帆,等. 重庆丰都高分辨率石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 记录与 AD1250-1750a 季风气候变化[J]. *西南大学学报:自然科学版*, 2013, 35(3): 117-123. [Zhang Yueming, Yang Xunlin, Huang Fan, et al. A high-resolution stalagmite $\delta^{13}\text{C}$ record from Shuiming Cave over the past 500 years[J]. *Journal of Southwest University Natural Science Edition*, 2013, 35(3): 117-123.]
 - 8 黄俊华,胡超涌,周群峰,等. 长江中游和尚洞石笋的高分辨率同位素、微量元素记录及古气候研究[J]. *沉积学报*, 2002, 20(3): 442-446. [Huang Junhua, Hu Chaoyong, Zhou Qunfeng, et al. Study on high-resolution carbon, oxygen isotope and trace element records and paleoclimate from Heshang Cave, the middle reach of the Yangtze River[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2002, 20(3): 442-446.]
 - 9 姚春彦,马东升,丁海峰,等. 新疆阿克苏地区早寒武世碳酸盐岩沉积环境微量元素和碳同位素证据[J]. *地球化学*, 2011, 40(1): 63-71. [Yao Chunyan, Ma Dongsheng Ding Haifeng, et al. Reconstruction of the Early Cambrian carbonate sedimentary environment in Akesu area of Xinjiang, China: Evidence from trace elements and carbon isotope excursion[J]. *Geochimica*, 2011, 40(1): 63-71.]
 - 10 赵兴媛,季宏兵,朱先芳,等. 黔中小流域水体悬浮物与沉积物微量元素地球化学特征及物源指示[J]. *地球化学*, 2012, 41(3): 250-265. [Zhao Xingyuan, Ji Hongbing, Zhu Xianfang, et al. Geochemical characteristics of trace elements in suspended matters and sediments in a small watershed of the central Guizhou Province and their provenance implications[J]. *Geochimica*, 2012, 41(3): 250-265.]
 - 11 李彬,袁道先,林玉石,等. 洞穴次生化学沉积物中 Mg、Sr、Ca 及其比值的环境指代意义[J]. *中国岩溶*, 2000, 19(2): 115-122. [Li Bin, Yuan Daoxian, Lin Yushi, et al. The ratios of Mg/Ca, Mg/Sr in the speleothems and their environmental significance in Guilin area[J]. *Carsologica Sinica*, 2000, 19(2): 115-122.]
 - 12 王建力,何潇,李清,等. 重庆新崖洞 4.5ka 以来气候变化的石笋微量元素记录及环境意义[J]. *地理科学*, 2010, 30(6): 910-915. [Wang Jianli, He Xiao, Li Qing, et al. Climate change since 4.5 ka BP recorded by trace elements in a stalagmite from Xinya Cave in Chongqing[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2010, 30(6): 910-915.]
 - 13 Roberts M S, Smart P L, Baker A. Annual trace element variations in a Holocene speleothem [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 154(14): 237-246.
 - 14 Johnson K R, Hu C Y, Belshaw N S, et al. Seasonal trace-element and stable-isotope variations in a Chinese speleothem: The potential for high resolution paleomonsoon reconstruction[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 244(1/2): 394-407.
 - 15 马志邦,李红春,夏明,等. 距今 3ka 来京东地区的古温度变化:石笋 Mg/Sr 记录[J]. *科学通报*, 2002, 47(23): 1829-1834. [Ma Zhibang, Li Hongchun, Xia Ming, et al. Paleotemperature changes over the past 3000 years in eastern Beijing, China: A reconstruction based on Mg/Sr records in a stalagmite [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(23): 1829-1834.]
 - 16 周厚云,王悦,黄柳苑,等. 氧同位素阶段 5c~d 时期川东北石笋 MgSr 和 Ba 记录及其意义[J]. *科学通报*, 2011, 56(33): 2791-2796. [Zhou Houyun, Wang Yue, Huang Liuyuan, et al. Speleothem Mg, Sr and Ba records during the MIS 5c-d, and implications for paleoclimate change in NE Sichuan, Central China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(33): 2791-2796.]
 - 17 李清,王建力,李红春,等. 重庆地区石笋记录中 Mg/Ca 比值及古气候意义[J]. *中国岩溶* 2008, 27(2): 145-150. [Li Qing, Wang Jianli, Li Hongchun, et al. Climatic significance of the Mg/Ca ratio from speleothems in Chongqing [J]. *Carsologica Sinica*, 2008, 27(2): 145-150.]
 - 18 Shen C C, Edwards R L, Cheng Hai, et al. Uranium and thorium isotopic and concentration measurements by magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 2002, 185(3/4): 165-178.
 - 19 Cheng Hai, Adkins J, Edwards R L, et al. U-Th dating of deep-sea corals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(14): 2401-2416.
 - 20 郑立娜,周厚云,朱照宇. 洞穴次生碳酸盐沉积的 Mg/Ca 与 Sr/Ca 比值研究进展—兼论洞穴次生沉积物 Mg/Ca 与 Sr/Ca 的影响机制[J]. *中国岩溶*, 2010, 29(2): 212-218. [Zheng Lina, Zhou Houyun, Zhu Zhaoyu. Progress of study on Mg/Ca and Sr/Ca ratios of speleothem in caves [J]. *Carsologica Sinica*, 2010, 29(2): 212-218.]
 - 21 Gascoyne M, Ford D C. Uranium-series ages of speleothem from north-west England: correlation with Quaternary climate[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B; Biological Sciences*, 1983, 301(1104): 143-164.
 - 22 Fairchild I J, Borsato A, Tooth A F, et al. Controls on trace element (Sr - Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records[J]. *Chemical Geology*, 2000, 166(3/4): 255-269.
 - 23 Holland H D, Kirsipu T V, Huebner J S, et al. On some aspects of the chemical evolution of cave waters[J]. *The Journal of Geology*, 1964, 72(1): 36-67.
 - 24 Zhou Houyun, Feng Yuexing, Zhao Jianxin, et al. Deglacial variations of Sr and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio recorded by a stalagmite from Central China and their association with past climate and environment [J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(3/4): 233-247.

- 25 Treble P, Shelley J M G, Chappell J. Comparison of high-resolution sub-annual records of trace elements in a modern (1911-1992) speleothem with instrumental climate data from southwest Australia[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 216(1/2): 141-153.
- 26 Berger A. Long-term variations of caloric insolation resulting from the Earth's orbital elements[J]. *Quaternary Research*, 1978, 9(2): 139-167.
- 27 Dansgaard W, Johnson S J, Clausen H B, et al. Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record[J]. *Nature*, 1993, 364(6434): 218-220.
- 28 Zhao M, Beveridge N A S, Shackleton N J, et al. Molecular stratigraphy of cores off Northwest Africa; Sea surface temperature history over the last 80 ka[J]. *Paleoceanography*, 1995, 10(3): 661-675.
- 29 Hellstrom J C, McCulloch M T. Multi-proxy constraints on the climatic significance of trace element records from a New Zealand speleothem[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2000, 179(2): 287-297.
- 30 Burton E A, Walter L M. The effects of PCO₂ and temperature on magnesium incorporation in calcite in seawater and MgCl₂-CaCl₂ solution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(3): 777-785.
- 31 杨勋林,陈发虎,袁道先,等. 高分辨率石笋记录的三峡库区小冰期气候变化[J]. *地理科学*, 2013, 33(5): 629-633. [Yang Xunlin, Chen Fahu, Yuan Daoxian, et al. Climate change during little ice age with high-resolution stalagmite record in the Three-Gorges Reservoir Area[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2013, 33(5): 629-633.]
- 32 刘敬华,张平中,程海,等. 黄土高原西缘在 AD 1875~2003 期间石笋氧同位素记录的季风降水变化与海气系统的联系[J]. *科学通报*, 2008, 53(22): 2801-2808. [Liu Jinghua, Zhang Pingzhong, Cheng Hai, et al. Asian summer monsoon precipitation recorded by stalagmite oxygen isotopic composition in the western Loess Plateau during AD1875-2003 and its linkage with ocean-atmosphere system[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(22): 2801-2808.]
- 33 安春雷,张平中,代志波,等. 中国黄土高原西缘甘肃万象洞 MIS5 石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录与南方地区石笋记录的对比研究[J]. 第四纪研究, 2006, 26(6): 985-990. [An Chunlei, Zhang Pingzhong, Dai Zhibo, et al. Comparison of $\delta^{18}\text{O}$ record during MIS 5 in Wanxiang Cave Stalagmite, Gansu province of western loess plateau and those of southern China Stalagmites[J]. *Quaternary Sciences*, 2006, 26(6): 985-990.]
- 34 Song S R, Chen C H, Lee M Y, et al. Newly discovered eastern dispersal of the Youngest Toba Tuff[J]. *Marine Geology*, 2000, 167(3/4): 303-312.
- 35 Clemens S C, Prell W L, Sun Y B. Orbital-scale timing and mechanisms driving Late Pleistocene Indo-Asian summer monsoons: Reinterpreting cave speleothem $\delta^{18}\text{O}$ [J]. *Paleoceanography*, 2010, 25(4): PA4207, doi:10.1029/2010PA001926.

Stalagmite Trace Element and Its Implications from Yangzi Cave during 76~69 ka B.P.

LI ChenSi¹ YANG XunLin^{1,2} HUANG Fan¹ LI GuoJun¹ LÜ ChunYan¹ YANG Yan^{1,2}

(1. School of Geographical Sciences, Southwest China University, Chongqing 400715;

2. Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir (Ministry of Education), Chongqing 400715)

Abstract: Using Chongqing Fengdu Yangzi Cave Stalagmite Y02 ICP-MS dating data, trace element data and stalagmite oxygen isotope data reconstruct the paleoclimate and paleoenvironment of Chongqing area during 76~69ka BP periods. We have contrasted the stalagmite Y02 test data with the curve of local solar radiation, the Greenland NGRIP ice core, the surface temperature of south sea, and results show that; Mg/Ca in stalagmite response to changes in precipitation mainly, while Sr/Ca, Ba/Ca and U/Ca response to surface soil conditions and local atmospheric dust activities, and thus in response to changes in precipitation indirectly; oxygen isotope and trace elements not synchronous changes appeared in stalagmite Y02, stalagmite $\delta^{18}\text{O}$ heavy trend appeared 1ka later than the trace element ratios increased, shows that the changes of trace element ratios also affected by temperature in stalagmite.

Key words: stalagmite; trace elements; Yangzi Cave; Three Gorges Reservoir